

Министерство Здравоохранения Республики Казахстан
Южно-Казахстанская государственная фармацевтическая академия
Кафедра фармакогнозии и химии

СРС

Тема: Индикаторы окислительно-восстановительного титрования. Их применение в анализе лекарственных препаратов

Подготовила: Касымова Д.

Группа: 205 «Б» ФР

Проверила: Шыназбекова Ш. С

План:

Введение

1. Редокс индикаторы
2. Интервал перехода редокс-индикаторов
3. Часто применяемые редокс-индикаторы
4. Специфические индикаторы
5. Применяемые индикаторы в анализе лекарственных препаратов

Заключение

Список использованной литературы



Введение

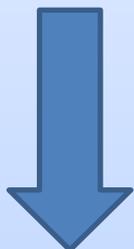
В окислительно-восстановительном титровании вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала системы. Конечную точку титрования можно определить либо потенциометрически (по резкому излому кривой титрования, построенной в координатах $V - E$), либо визуально. Окислительно-восстановительное титрование можно проводить для систем, у которых разность потенциалов между определяемым веществом и титрантом больше 0,20 В, причем, если разность между реальными потенциалами лежит в пределах 0,20-0,40 В, можно использовать лишь потенциометрический способ фиксирования точки эквивалентности; если же разность потенциалов больше 0,40 В, довольно надежные результаты можно получить и при визуальной индикации конечной точки титрования.

- Если титрант является интенсивно окрашенным веществом, то от использования индикатора можно отказаться. Например, при титровании восстановителей раствором перманганата калия в кислой среде малиновая окраска перманганата будет обесцвечиваться до тех пор, пока в системе будет находиться даже небольшое количество определяемого вещества. Как только реакция будет закончена и в реакционной системе появится избыток титранта, раствор окрасится в розовый цвет. Если же раствор бесцветный или окраска его мало интенсивна, то для визуальной индикации конечной точки титрования необходимо использовать индикаторы. По механизму действия все индикаторы в методе окисления - восстановления можно разделить на четыре основные группы

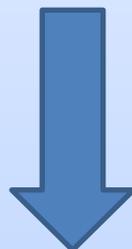
По механизму действия все индикаторы в методе окисления - восстановления можно разделить на четыре основные группы:



Специфические
индикаторы



Редокс-
индикаторы



Комплексные соединения



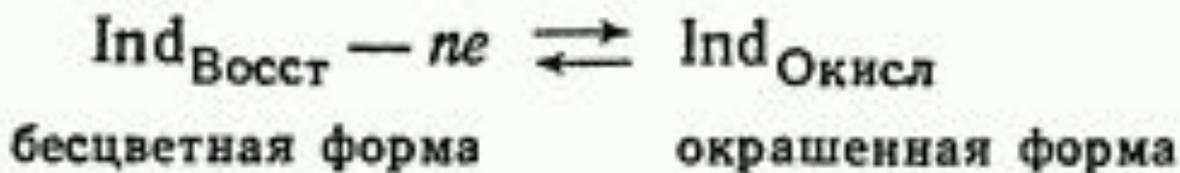
Органические
красители

Редокс-индикаторы

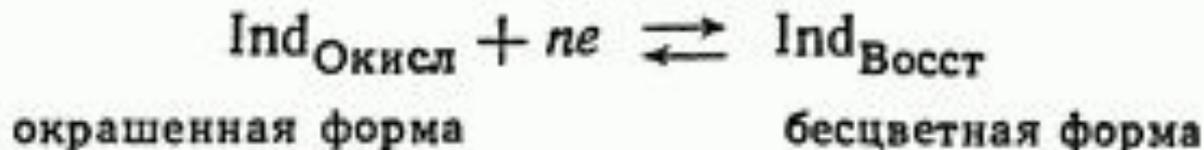
Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы) представляют собой органические соединения, окисленная и восстановленная форма которых имеет различные окраски.

Изменение цвета редокс-индикатора обуславливается окислением восстановленной формы индикатора и превращением ее в окисленную форму или восстановлением окисленной формы и переходом ее в восстановленную форму при определенном значении потенциала.

Таким образом, две формы индикатора представляют собой окислительно-восстановительную пару:

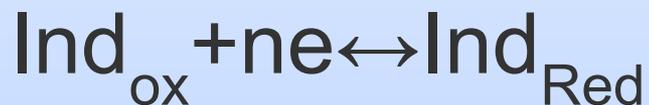


- или



Редокс-индикаторы

- Обратимые редокс-индикаторы. Окисленная и восстановленная формы индикатора имеют различную окраску. Изменение цвета индикатора происходит при определенном значении потенциала раствора.
- Полуреакцию, соответствующую изменению окраски редокс-индикатора, можно представить в виде



- где Ind_{ox} , Ind_{red} — соответственно окисленная и восстановленная формы индикатора.
- ОВ потенциал E редокс-пары $\text{Ind}_{\text{ox}} \rightleftharpoons \text{Ind}_{\text{red}}$ описывается уравнением Нернста, которое для комнатной температуры можно представить в виде

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}$$

где E^0 - стандартный ОВ потенциал данной редокс-пары.

- N – число отданных или принятых электронов;

Редокс-индикаторы

- Как и для кислотно-основных индикаторов, полагают, что при приблизительно одинаковой интенсивности окраски обеих форм индикатора человеческий глаз воспринимает окраску раствора той формой индикатора, концентрация которой примерно в 10 раз больше концентрации другой формы того же индикатора, т.е. при **$\text{Indox}|\text{Indred} = 10$** раствор принимает окраску *окисленной* формы индикатора, а при **$\text{Indox}|\text{Indred} = 0,1$** раствор окрашивается в цвет *восстановленной* формы индикатора.

Так как окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску, то цвет индикатора в растворе будет зависеть от соотношения:

$$\lg \frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{In}_{\text{Red}}]} = \frac{(E - E^0_{\text{In}_{\text{Ox}}/\text{In}_{\text{Red}}})Z}{0.059}$$

Редокс-индикаторы

- Другими словами, редокс-индикаторы напоминают кислотно-основные индикаторы, изменяющие свою окраску при определенных значениях рН титруемого раствора.
- Следует иметь в виду, что величина потенциала большинства индикаторов редокс-систем сильно зависит от величины рН титруемого раствора, поэтому применяемый редокс-индикатор может изменить свою окраску не в точке эквивалентности, если резко изменился рН среды.

Появление в растворе избытка окислителя обуславливает окисление молекул самого индикатора, сопровождающееся переходом одной формы индикатора в другую. Избыток восстановителя вызывает восстановление индикатора.

Индикатор дает правильное показание, если момент изменения его окраски совпадает с точкой эквивалентности, т. е. применяемый индикатор должен вступить в реакцию окисления—восстановления вблизи точки эквивалентности.

Редокс-индикаторы

Редокс-индикаторам предъявляют следующие требования:

- окраска окисленной и восстановленной формы должна быть различна;
- изменение цвета должно быть заметно при небольшом количестве индикатора;
- индикатор должен реагировать в точке эквивалентности с весьма небольшим избытком восстановителя или окислителя;
- интервал действия его должен быть как можно меньше;
- индикатор должен быть устойчив к воздействию компонентов окружающей среды (O_2 , воздуха, CO_2 , света и т.п.).

Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

- Классификация индикаторов ОВ титрования. В титриметрических редокс-методах определяют КТТ индикаторным методом. При этом роль индикатора может играть либо сам реагент, участвующий в ОВ реакции, либо специально вводимый индикатор. В соответствии с этим индикаторы, применяемые в редоксметрии, можно классифицировать следующим образом.
- **Индикатор** — реагент, участвующий в ОВ реакции. Примером может служить раствор титранта — перманганата калия KMnO_4 в перманганатометрии. Раствор перманганата калия обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской, поэтому первая же капля избыточного титранта после ТЭ окрашивает титруемый раствор в розово-малиновый цвет. Титрование оканчивают при появлении устойчивой розово-малиновой окраски раствора.
- **Индикатор** — вещество, вступающее в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем (участвующими в ОВ реакции) с образованием окрашенных соединений
- Примером может служить свежеприготовленный раствор крахмала, который в присутствии иода окрашивается в синий цвет.

- **Индикатор** — вещество, которое при определенном потенциале раствора окисляется или восстанавливается с изменением окраски. Такие индикаторы называют редокс-индикаторами, или окислительно-восстановительными индикаторами. Другими словами, редокс-индикаторы — это индикаторы, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в ТЭ или вблизи ее.

Окислительно-восстановительные индикаторы бывают **обратимыми и необратимыми**. Обратимые индикаторы меняют окраску обратимо при потенциале раствора в ТЭ или вблизи ее и при этом не разрушаются. Необратимые индикаторы изменяют окраску при достижении определенного значения потенциала в ТЭ или вблизи ее и при этом **необратимо разрушаются**.

Другая классификация индикаторов ОВ титрования. Кроме рассмотренной выше предложена также следующая классификация индикаторов ОВ титрования:

- 1.Индикаторы группы соединений дифениламина и дифенилбензидина.
- 2.Индикаторы группы трифенилметановых и других красителей.
- 3.Хелатные комплексы дииминжелеза.
- 4.Индикаторы особого (специфического) действия.
- 5.Необратимые индикаторы, подвергающиеся деструкции.
- 6.Различные другие соединения.
- 7.Смешанные индикаторы.

Интервал перехода редокс-индикаторов

Область значений pH, в которой становится видимым изменение цвета индикатора, называют **интервалом перехода индикатора**.

Оптимальное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования, называют **показателем титрования индикатора** и обозначают символом **pT**.

$$pT = E_{\text{ox/red}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Например, дифениламин, который имеет стандартный потенциал 0,76 В и совершает переход при участии двух электронов, меняет окраску в диапазоне $0,76 \pm 0,03$ В. При значениях меньше 0,73 В он является бесцветным, при больших чем 0,79 преобладает фиолетовая форма. В промежутке 0,73—0,79 В окраска меняется постепенно.

Интервал перехода редокс-индикаторов

Интервалы перехода окраски некоторых

индикаторов

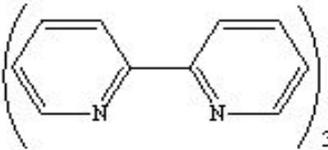
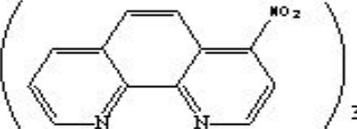
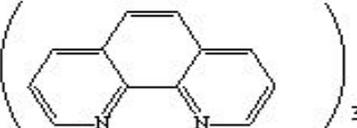
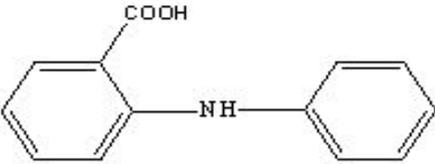
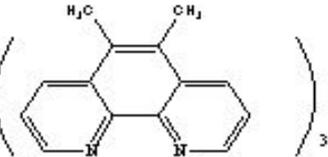
Индикатор	Интервал перехода pH	Значение pT	Окраска		pK _H Ind
			в кислой среде, молекулярная форма	в щелочной среде, ионная форма	
Тимоловый голубой (1-й переход)	1,2—2,8	2	Красный	Желтый	1,7
Метилоранжевый	3,1—4,4	4	Красный	Желтый	3,7
Метилоранжевый	4,4—6,2	5	Красный	Желтый	5,1
Лакмус	5,0—8,0	7	Красный	Синий	—
Феноловый красный	6,4—8,0	7	Желтый	Красный	8,0
Тимоловый голубой (2-й переход)	8,0—9,6	8	Желтый	Голубой	9,2
Фенолфталеин	8,0—10,0	9	Бесцветный	Красный	9,2
Тимолфталеин	9,4—10,6	10	Бесцветный	Синий	9,7
Ализариновый желтый	10,0—12,0	11	Желтый	Сиреневый	10,7

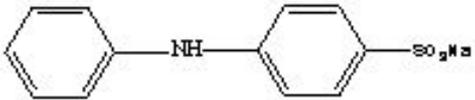
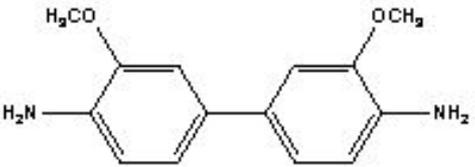
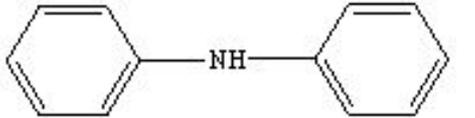
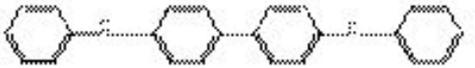
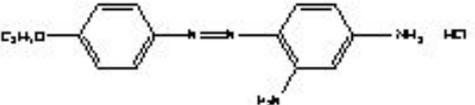
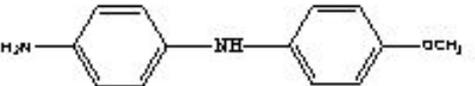
- Более полные сведения об индикаторах приведены в справочниках.

Часто применяемые редокс-индикаторы

Индикатор	Окраска		E° , В, при $[H^+] =$ $= 1$ моль/л
	Ind _{Ox}	Ind _{Red}	
Дифениламин	Фиолетовая	Бесцветная	0,76
Дифенилбензидин	Фиолетовая	Бесцветная	0,76
Дифенилбензидин- сульфонат натрия	Красно- фиолетовая	Бесцветная	0,84

Таблица 2 - Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Соединение	E° , В	Окраска	
			Окисленной формы	Восстановленной формы
2,2'-Дипиридил (комплекс с рутением)	Ru^{3+} 	+1,33	Нет	Желтая
Нитро-о-фенантролин, комплекс с Fe^{2+} (нитроферроин)	Fe^{1+} 	+1,25	Бледно-голубая	Красная
1,10-Фенантролин, комплекс с Fe^{2+} (ферроин)	Fe^{1+} 	+1,06	Бледно-голубая	Красная
N-Фенилантраниловая кислота (2-дифениламинкарбоновая кислота)		+1,00	Фиолетово-красная	Нет
5,6-Диметил-1,10-фенантролин (комплекс с Fe^{2+})	Fe^{1+} 	+0,97	Желто-зеленая	Красная

Дифениламинсульфонат натрия		+0,84	Синяя	Нет
3,3'-Диметоксибензидин (о-Дианизидин)		+0,78	Красная	Нет
Дифениламин		+0,76	Фиолетовая	Нет
Дифенилбензидин		+0,76	Фиолетовая	Нет
<i>n</i> -Этоксикризондин		+0,76	Бледно- желтая	Красная
Вариаминовый синий		+0,71	Фиолетовая	Нет

Специфические индикаторы

- Специфические индикаторы – это вещества, которые образуют интенсивно окрашенные соединения с одним из компонентов окислительно-восстановительной реакции. Например, при титровании йода используют специфический индикатор – крахмал, образующий темно-синее соединение с I_3^- -ионами. При титровании $Fe(III)$ раствором соли $Ti(III)$ в качестве индикатора используют роданид – ионы, которые образуют с $Fe(III)$ комплексы, окрашенные в интенсивно-красный цвет; конечную точку титрования определяют по исчезновению окраски.



Заключение:

- Редокс-титрование является методом количественного определения веществ, проявляющих восстановительные свойства. Соответственно, титрантами в данном методе служат растворы окислителей - перманганата калия, бихромата калия, сульфата церия (IV).
- Титрование можно производить вручную или автоматически, конечную точку титрования можно определять инструментально (методами потенциометрии, вольтамперометрии) или визуально (в случае, когда продукты реакции имеют окраску, отличную от окраски исходных реагентов). Окислительно-восстановительное титрование может быть выполнено различными способами; так, выделяют прямое, обратное, заместительное титрование.
- Окислительно-восстановительное титрование применяется в фармацевтическом анализе, при определении окисляемости воды, определении многих органических соединений (таких, как глюкоза $C_6H_{12}O_6$, ацетилацетон $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, карбоновые многоосновные кислоты $R(COOH)_n$, витамины) и др.
- Таким образом, редоксметрия является одним из важнейших практических приложений аналитической химии.

Список использованной литературы:

- 1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика), том 2.. - М.: Высшая школа, 2001. - 615с.
- 2. Крешков А.П. Основы аналитической химии, том 2. - М.: Просвещение, 1971. - 458с.
- 3. Болотов В.В., Дынник Е.В., Жукова Т.В. Количественный анализ. - Х.: Издательство НФАУ, 2002. - 164 с.
- 4. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии, том 2. - второе издание. - М.: Высшая школа, 1999.
- 5. Васильев В. П. Аналитическая химия. . - М.: Высшая школа. 1989. Часть 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. - 320 с.
- 6. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. Книга 1. М.: Химия. 1990. - 480с.
- 7. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. 3-е изд., доп. и перераб. - СПб.: "Крисмас+", 2004. - 248 с.



Спасибо за внимание!!!